

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
FELD DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 07 MAR 2005

WIPO

PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 97 750/M/hu	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des Internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/10788	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 29.09.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30.09.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J37/00		
Anmelder IKO MINERALS GMBH		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 7 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I Grundlage des Bescheids
- II Priorität
- III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII Bestimmte Mängel der Internationalen Anmeldung
- VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 27.03.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 01.03.2005
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter Veefkind, V Tel. +31 70 340-1017



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10788

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

5-18	in der ursprünglich eingereichten Fassung
1-4	eingegangen am 22.01.2005 mit Schreiben vom 21.01.2005

Ansprüche, Nr.

1-15	eingegangen am 22.01.2005 mit Schreiben vom 21.01.2005
------	--

Zeichnungen, Blätter

1/1	in der ursprünglich eingereichten Fassung
-----	---

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist:
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/10788

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

siehe Beiblatt

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- | | |
|--------------------------------|---------------------|
| 1. Feststellung
Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-15 |
| | Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-15 |
| | Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-15 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Zu Punkt I

Die mit Schreiben vom 21.01.2005 eingereichte Änderung zur Beschreibung, Annex Seite 3, Zeilen 2-3 ist nicht direkt aus D4 ableitbar.

Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung dieser Änderung erstellt worden.

Zu Punkt V

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: LI, W. ET AL.: "Selective catalytic reduction of nitric oxide by ethylene in the presence of oxygen over Cu²⁺ ion-exchanged pillared clays" APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, Bd. 11, 1997, Seiten 347-363, XP002277190
- D2: YANG, R. T.; LI, W: "Ion-Exchanged Pillared Clays: A New Class of Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO by Hydrocarbons and by Ammonia" JOURNAL OF CATALYSIS, Bd. 155, 1995, Seiten 414-417, XP002277191
- D3: SADYKOV VLADISLAV A ET AL: "Nanocomposites based upon alumina and zirconia pillared clays loaded with transition metal cations and clusters of precious metals: synthesis, properties and catalysis of NOx selective reduction by hydrocarbons" THE 1999 MRS FALL MEETING - SYMPOSIUM F 'NANOPHASE AND NANOCOMPOSITE MATERIALS III'; BOSTON, MA, USA NOV 29-DEC 2 1999, Bd. 581, 29. November 1999 (1999-11-29), Seiten 435-440, XP008029911 Mater Res Soc Symp Proc; Materials Research Society Symposium - Proceedings 2000 Materials Research Society, Warrendale, PA, USA
- D4: CROCKER M. ET AL.: "Preparation of acidic forms of montmorillonite clay via solid-state ion-exchange reactions" CATALYSIS LETTERS, Bd. 15, 1992, Seiten 339-345, XP002277192
- D5: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 09, 30. September 1996 (1996-09-30) & JP 08 117597 A (BABCOCK HITACHI KK), 14. Mai 1996 (1996-05-14)

1. Der Gegenstand der Ansprüche 1-15 ist neu gegenüber D1-D5.

2.1 Die vorliegende Anmeldung erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(1) PCT, weil der Gegenstand der Ansprüche 1-15 auf einer erforderlichen Tätigkeit im Sinne von Artikel 33(3) PCT zu beruhen scheint.

Der Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 1 unterscheidet sich von D1-D3 dadurch, daß mittels einer Erhitzung gleichzeitig ein Ionenaustausch und eine Kalzinierung stattfindet.

Dieses Merkmal führt zu einer einfacheren Herstellungsweise.

Es gibt kein Hinweis in D1-D3, daß die Katalysatoren auf diese Weise einfacher hergestellt werden können.

D4 beschreibt zwar einen Ionenaustausch mittels Erhitzung (wobei möglicherweise sehr kleine Kristalliten geformt werden, siehe Seite 342: "...from which it may be concluded....XRD"), aber beschreibt keine gleichzeitige Kalzinierung.

Weil ein Festphasen-Ionenaustausch auf mehrere Arten ausgeführt werden kann, ist die Ersetzung des Flüssigphase-Ionenaustausches durch einen Festphase-Ionenaustausch bei Kalzinierungstemperaturen keine offensichtliche Lösung des Problems einer Vereinfachung der Herstellungsweise.

Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirkenden Schichtsilikaten

1

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirkenden Schichtsilikaten mit einer oder mehreren Zwischenschichten, insbesondere Al- und/oder Ti-pillared clays.

Katalysatoren, insbesondere Denox-Katalysatoren, also solche zur Entfernung von Stickoxiden (NO_x) in Abgasen, werden in großem Stil bei der Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen eingesetzt. Im Fall der katalytischen Nachverbrennung bestehen die Katalysatoren aus einem Trägermaterial mit aktiver Beschichtung und schüttelfester, temperaturisolierter Lagerung in einem Gehäuse. Als Trägermaterialien kommen Granulat und aus Al_2O_3 gesinterte Monolite zum Einsatz. Die aktive Katalysatorschicht besteht aus kleinen Mengen an Edelmetallen (Pt, Rh, Pd) und ist bekanntermaßen bleiempfindlich.

Solche Kraftfahrzeug- oder auch Dreiwege- bzw. Selektivkatalysatoren haben sich bewährt und dienen dazu, in einem ersten Schritt NO unter Erzeugung von NH_3 zu reduzieren. Nach Zugabe von Sekundärluft kann dann in einem zweiten Schritt die fast vollständige Oxidation von CO und HC ablaufen. Dabei verbrennt auch NH_3 wieder zu NO.

Derartige Katalysatoren werden seit langem eingesetzt, vermögen jedoch unter Umwelt- und Medizinaspekten nicht rundherum zu überzeugen. Das hat sich erst anhand neuerer Fahrzeugstudien an Benzin- und Dieselmotoren gezeigt und wird zudem durch Verkehrsemissionsstudien sowie die aktuelle Gesetzgebung reflektiert. Denn bei solchen Katalysatoren kommt es im Laufe der Zeit zur Ablösung der aktiven Katalysatorschicht aus beispielsweise Platin (Pt), welches in die Umgebungsluft abgegeben wird. Infolgedessen lassen sich Platinanreicherungen im menschlichen Körper beobachten, über deren möglicherweise

negative Auswirkungen noch Unklarheit herrscht. Jedenfalls besteht ein Bedürfnis daran, gleichsam emissionsfreie Katalysatoren zur Verfügung zu stellen.

Darüber hinaus wurde erst kürzlich davon berichtet, dass sich toxische Komponenten durch Reaktion von Kohlenmonoxid in platinbasierten Katalysatoren bilden. Diese Komponenten können zu Zellmutationen führen (vgl. "Chemical and Engineering News", Juli 2002, Seite 8).

Zwar wurden im Stand der Technik alternative Katalysatorkonzepte z. B. auf Basis von Zeolithen diskutiert. Diese Zeolithe sind mit Übergangsmetallen behandelt worden. Allerdings hat man auch hier die Entstehung von gesundheitsschädlichen Nebenprodukten, z. B. in Gestalt von HCNO beobachtet. Außerdem verfügen die beschriebenen Katalysatoren nicht über die geforderte Resistenz im Vergleich zu Wasser, Schwefeloxiden und Schwermetallen.

Im Stand der Technik, von dem die vorliegende Erfindung ausgeht, wird die Herstellung von katalytisch wirkenden Schichtsilikaten, sogenannten pillared clays und Zeolith-Typkatalysatoren beschrieben, wobei die ladungskompensierenden Kationen in den Zwischenschichten der jeweiligen Schichtsilikate durch größere anorganische Hydroxymetallkationen ersetzt werden. Das geschieht in einer zumeist wässrigen Lösung. Anschließend wird die resultierende Substanz getrocknet und kalziniert (vgl. den Aufsatz von R.Q. Long und R.T. Yang "The promoting role of rare earth oxides on Fe-exchanged TiO₂-pillared clay for selective catalytic reduction on nitric oxide by ammonia"; Applied Catalysis B: Environmental 27 (2000) 87-95). Das ist vom Verfahrensverlauf her aufwendig.

Im Rahmen der Literaturstelle "Preparation of acidic forms of montmorillonite clay via solid-state ion-exchange reactions" von M. Crocker und anderen (Catalysis Letters 15 (1992) 339-345) wird die Möglichkeit angesprochen, einen Ionenaustausch in fester Phase bei Montmorillonit vornehmen zu können. Dazu wird ein geeignetes Metallnitrat mit dem betreffenden Ton bei Raumtemperatur gemahlen. Um den Ionenaustausch zu bewirken, werden prinzipiell zwei Vor-

gehensweisen vorgeschlagen, nämlich eine Ultraschallbehandlung sowie eine Erhitzung. Anhand der Messergebnisse scheint bei der Erhitzung kein Ionen-austausch stattzufinden.

- 5 Der Erfindung liegt das technische Problem zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirkenden Schichtsilikaten anzugeben, mit dessen Hilfe auf einfache Art und Weise ein weitestgehend emissionsfreier Katalysatorgrundwerkstoff produziert werden kann.
- 10 Zur Lösung dieser Aufgabenstellung ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirkenden Schichtsilikaten, insbesondere Nanokompositsschichtsilikaten, mit einer oder mehreren Zwischenschichten, insbesondere Al- und/oder Ti-pillared clays, wonach dem Schichtsilikat eine Metalllösung, vorzugsweise polykationische Metalllösung, hinzugefügt und dann 15 das Gemisch unter Erzeugung von die jeweilige Zwischenschicht stützenden Metallatompfeilern getrocknet wird, wonach ferner zu der solchermaßen entstandenen Trockensubstanz ein Metallsalz, insbesondere Übergangsmetall-salz, unter Erzeugen einer Trockenmischung hinzugegeben wird, und wonach abschließend die Trockenmischung vorzugsweise auf Werte von mehr als 20 300 °C erhitzt wird, so dass sich die Metallatome bzw. Übergangsmetallatome unter Gasfreisetzung in die Zwischenschicht einlagern und die Trocken-mischung gleichzeitig kalziniert wird.

- Bei den katalytisch wirkenden Schichtsilikaten handelt es sich in der Regel um 25 sogenannte Nanokompositsschichtsilikate, also solche Schichtsilikate, bei welchen der beschriebene Festkörperionenaustausch bzw. die Einlagerung der Metallatome oder Übergangsmetallatome im Nanometerbereich stattfindet. Gleiches gilt für die Ausbildung der die jeweilige Zwischenschicht stützenden Metallatompfeiler. Hierunter fallen hauptsächlich Metalloxide bzw. Metallpoly-oxide, also grundsätzlich Metallverbindungen (mit Sauerstoff), die für die 30 stützende Wirkung durch die Ausbildung von Pfeilern in der jeweiligen Zwischenschicht sorgen.

Um nun diese Zwischenschicht herzustellen, wird dem Schichtsilikat die betreffende Metalllösung bzw. polykationische Metalllösung oder Metallionenkomplexlösung hinzugefügt und dann das Gemisch unter Erzeugung von die jeweilige Zwischenschicht stützenden Pillars oder Pfeilern getrocknet, kalziniert

- 5 und nötigenfalls in Amoniumform versetzt. Das geschieht in der Regel in alkalischem Milieu, wobei zumeist Natronlauge zur Darstellung der Metalllösung eingesetzt wird.

Bei der beschriebenen nasschemischen Modifikation des Schichtsilikates wird
10 das zuvor in Lösung befindliche Natriumhydroxid oder Aluminiumhydroxid ausgeschieden und die Metallionen bzw. Metallkomplexe lagern sich in den

(Hieran schließen sich die ursprünglichen Beschreibungsseiten 5 bis 18 unverändert an.)

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirkenden Schichtsilikaten, mit einer oder mehreren Zwischenschichten, wonach

5

- dem Schichtsilikat eine Metalllösung hinzugefügt (3.1) und dann das Gemisch unter Erzeugung von die jeweilige Zwischenschicht stützenden Metallatompfeilern getrocknet wird (4.1), wonach ferner

10

- zu der solchermaßen entstandenen Trockensubstanz ein Metallsalz unter Erzeugen einer Trockenmischung hinzugegeben wird (5.1), und wonach

15

- abschließend die Trockenmischung erhitzt wird, so dass sich die Metallatome bzw. Übergangsmetallatome in die Zwischenschicht einlagern (6.1) und die Trockenmischung gleichzeitig kalziniert wird.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Metalllösung eine Al-, Ti-, Fe-, Cu-, Cr-Lösung oder eine Polyoxidmischung dieser oder ähnlicher Metalle verwendet wird.

25

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Trockenmischung auf Werte von mehr als 300 °C, insbesondere zwischen 450 °C und 700 °C erhitzt wird.

30

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus dem Schichtsilikat und der Metalllösung zunächst gewaschen, dann filtriert und erst danach langsam erhitzt wird, wobei die Reaktion zur Ausbildung der Metallatompfeiler an sich bei Raumtemperatur stattfindet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die beschriebene Trocknung die Substanz schockartig erhitzt wird, um eine

homogene Verteilung der dehydratisierten Metallatompfeiler in den Zwischen-schichten zu erreichen.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturgradient für das schockartige Erhitzen so eingestellt ist, dass eine Temperaturerhöhung von ca. 100 °C/10 Minuten oder auch mehr erreicht wird, beispielsweise die Temperatur von 100 °C auf 500 °C in 30 Minuten erhöht wird.
5
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsilikat nach Ausbildung der Metallatompfeiler in den Zwischen-schichten durch eine Säurebehandlung in einen kationischen oder eine alkalische Behandlung in einen anionischen Zustand gebracht, anschließend gewaschen und getrocknet wird.
10
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallsalz bzw. Übergangsmetallsalz als Salz basierend auf Übergangs-metallen wie z. B. Kupfer, Titan, Indium, Cer, Lanthan oder dergleichen ausgebildet ist.
15
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metallsalz um Kupfernitrat oder Kupfersulfat handelt.
20
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Trockenmischung resultierende Substanz durch gegebenenfalls Zugabe eines Bindemittels, z. B. Aluminiumoxid, geformt wird, beispielsweise im Zuge eines Extrusionsvorganges.
25
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das solchermaßen gewonnene Extrudat getrocknet wird.
30
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Schichtsilikat ein Zweischicht- und/oder Dreischichtmineral eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die innere Oberfläche des hergestellten Schichtsilikates Werte von ca. 300 m²/g und mehr beträgt.
- 5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den katalytisch wirkenden Schichtsilikaten um Nanokomposit-schichtsilikate, insbesondere Al- und/oder Ti-pillared clays, handelt.
- 10 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Metalllösung um eine polykationische Metalllösung handelt.